

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C08J 9/26, A22C 13/00, C08J 5/18 // C08L 77/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/23143 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1999 (14.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06573 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Oktober 1998 (16.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 48 598.7 4. November 1997 (04.11.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRUTKE, Stefan [DE/DE]; Walter-Bruch-Strasse 3, D-67434 Neustadt (DE). GÖTZ, Walter [DE/DE]; Dhauner Strasse 79, D-67067 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: MICROPOROUS FILMS (54) Bezeichnung: MIKROPORÖSE FOLIEN (57) Abstract <p>The invention relates to microporous films obtained by mixing A) 55 to 99.9 wt. % thermoplastic polyamides with B) 0.1 to 10 wt. % of a salt having a solubility in water of > 5 g/100 ml at 80 °C and optionally C) 0 to 30 wt. % further additives, whereby the sum of the weight percentages of constituents A) to C) equals 100 %. The invention also concerns the production of a film using standard flat sheet extrusion or blown film methods and subsequent aqueous extraction of constituents B).</p> (57) Zusammenfassung <p>Mikroporöse Folien, erhältlich durch Mischen von A) 55 bis 99.9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids mit B) 0.1 bis 10 Gew.-% eines Salzes mit einer Wasserlöslichkeit von > 5 g/100 ml bei 80 °C sowie gegebenenfalls C) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozentanteile der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt, und Herstellung einer Folie mittels üblicher Breitschlit- oder Blasfolienverfahren und anschließender wässriger Extraktion der Komponente B).</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Mikroporöse Folien

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft mikroporöse Folien, erhältlich durch Mischen von

10

A) 55 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids

mit

15

B) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Salzes mit einer Wasserlöslichkeit von > 5 g/100 ml bei 80°C

sowie gegebenenfalls

C) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

20 wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt,

und Herstellung einer Folie mittels üblicher Breitschlitz- oder Blasfolienverfahren und anschließender wäßriger Extraktion der 25 Komponente B).

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folien sowie biaxial oder monoaxial orientierte Folien, erhältlich gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren. Darüber 30 hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Folien für Lebensmittelverpackungen.

Neben den z.B. in der DE-A 34 26 723 beschriebenen Wursthüllen mit hohen Wasser- und Sauerstoffbarriereeigenschaften für Koch- 35 und Brühwürste besteht ein erheblicher Marktbedarf für Hochdiffusionsfolien für luftgetrocknete, ggf. zusätzlich geräucherte Würste. Hier wird Rohbrät in die Hülle eingefüllt und der Inhalt anschließend durch Lufttrocknen und ggf. Räuchern fertiggestellt (zum Beispiel: Salami). Dieses Verfahren ist vor allem in Süd- 40 und Westeuropa, teilweise auch in Mitteleuropa, verbreitet. Hier ist im Gegensatz zu den Koch- und Brühwürsten eine Wasser-Permeation erforderlich, um das Austrocknen des überschüssigen Wassers des Rohbräts sowie der eingeschleppten Luftblasen zu erreichen. Für die Konservierung gegen oxidativen Angriff sorgt 45 hier der Gehalt an Pökelsalz. Für diese Anwendung wird zur Zeit kein Kunstdarm eingesetzt, sondern Naturdarm oder Collagen- bzw. Cellulosedärme, da die gebräuchlichen, thermoplastisch ver-

arbeiteten Polymeren eine zu hohe Wasser-Barriere aufweisen. Der Einsatz von Kunstdärmen aus thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren wäre aber wünschenswert, da diese u.a. erheblich billiger sind. Ferner ist mit der Verarbeitung von Collagen bzw. Cellulose zu Schlauchfolien eine erhebliche Umweltbelastung verbunden, da diese als Naturprodukte stets mit größeren Mengen anhaftender Begleitprodukte (Schlachtabfälle bei Collagen, Lignin bei Cellulose) verbunden sind, die entfernt und durch Klärwasserbehandlung aufwendig entsorgt werden müssen. Vor allem bei den verbreiteten Collagendärmen ist die Herstellung stets mit Schwefelwasserstoff-Emission verbunden.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren beschreiben den Zusatz von Salzen mittels organischer Lösungsmittel zu Thermoplasten:

- 1) JP-A 01/245 035 beschreibt das Mischen wasserlöslicher Partikel (z.B. CaCl_2) mit einer Lösung von Polyamiden in halogenhaltigen Lösungsmitteln. Die Polyamidzusammensetzungen werden anschließend mit Methanol gefällt.
- 2) EP-A 105 636, EP-A 176 992 und EP-A 176 107 offenbaren die Zugabe von wasserlöslichen Salzen (z.B. MgCl_2) in organischen Lösungen des Polyamids z.B. in DMF. Das Lösungsmittel wird anschließend verdampft und das Salz mit Wasser extrahiert.
- 3) JP-A 04/898 40 offenbart Polyamidzusammensetzungen, welche Salze (z.B. NaCl) als Komplexverbindungen mit Polyethylenglykol enthalten und ihre Verwendung zur Herstellung von Fasern.
- 4) CA-A 766 685 offenbart das Lösen von Polymeren in organischen Lösungsmitteln unter Salzzusatz, anschließender Fällung und Extraktion des Salzes. Derartige Formmassen werden zur Herstellung von Fasern und Bekleidungsartikeln eingesetzt.

Für Lebensmittelverpackungen ist der Zusatz der genannten organischen Lösungsmittel toxikologisch bedenklich, ebenso für die Herstellung (Umweltbelastung und MAK-Werte) derartiger Produkte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, mikroporöse Folien aus Polyamiden mit einer hohen Wasser- und Sauerstoffdurchlässigkeit zur Verfügung zu stellen, deren Zusätze toxikologisch unbedenklich sind und auf möglichst einfache Weise herstellbar sind.

Diese Aufgabe wurde durch die eingangs definierten Polyamidfolien gelöst.

Bevorzugte Ausführungsformen sowie Verfahren zur Herstellung
5 der Folien und deren Verwendung sind den Unteransprüchen zu entnehmen:

Als Komponente A) wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Folien 55 bis 99,9, bevorzugt 67 bis 99,5, insbesondere 80 bis
10 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids eingesetzt. Selbstverständlich können auch Mischungen der nachstehenden Polyamide in den erfindungsgemäßen Folien eingesetzt werden.

15 Die Polyamide der erfindungsgemäßen Folien weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 150 bis 300 ml/g, vorzugsweise von 170 bis 250 und insbesondere von 185 bis 225 ml/g auf, bestimmt an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C gemäß ISO 307.

20

Halbkristalline oder amorphe Harze, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

25

Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polylaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

30

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Terephthal- und/oder Isophthal-
35 säure als Säuren genannt.

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-
40 (4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

Bevorzugte Polyamide sind Polycaprolactam und Copolyamide 6/66 sowie Copolyamide aus Caprolactam und Terephthalsäure/Isophthalsäure (z.B. PA 6/6T, PA 6/6I).

45

4

Insbesondere bevorzugt sind Copolyamide 6/66, wobei der Anteil an Caprolactam-Monomeren vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Copolyamid beträgt.

- 5 Weiterhin bevorzugt sind Mischungen der vorstehenden Polyamide, wobei insbesondere bis zu 25 Gew.-% aus teilaromatischen und/oder amorphen Polyamiden wie PA6I oder PA6I/6T bestehen können.

Als Komponente B) wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen

- 10 Folienzusammensetzungen 0,1 bis 10, vorzugsweise von 0,5 bis 7 und insbesondere von 2,5 bis 5 Gew.-% mindestens eines Salzes mit einer Wasserlöslichkeit von > 5 g/100 ml, vorzugsweise > 10 g/100 ml bei 80°C eingesetzt.

Bevorzugt sind Salze B) mit einer Wasserlöslichkeit

- 15 > 10 g/100 ml, bevorzugt > 20 g/100 ml bei 80°C. Als Löslichkeit ist im vorliegenden Fall der Gehalt an B) in g pro 100 ml Wasser definiert, die bei der vorstehend angegebenen Temperatur mit überschüssigem festen Salz B) im Gleichgewicht steht.

- 20 Als Salze kommen vorzugsweise solche in Betracht, welche Anionen, ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Hydrogensulfate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Nitrate, Acetate oder Formiate, enthalten und Kationen, ausgewählt aus der Gruppe der 1. bis 3. Hauptgruppe, 25 vorzugsweise Erdalkali- und/oder Alkalimetallionen, des Periodensystems oder Ammoniumkationen.

Als besonders bevorzugte Salze B) seien NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaHCO₃, Natriumacetat, KCl, KNO₃, K₂SO₄, K₂Cl₃, MgCl₂, CaCl₂ oder deren Mischungen genannt. Die Salze B) können als 10 bis

- 30 90 %ige Lösung oder als feinkörniger Feststoff eingemischt werden, wobei bei der Einmischung als Feststoff die mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) der Komponente B) vorzugsweise von 1 bis 100 μ m, insbesondere 1 bis 50 μ m, ganz besonders 3 bis 20 μ m, beträgt.

35

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Teilchen mit einer Teilchengröße ≥ 80 , vorzugsweise ≥ 50 μ m, höchstens 1 %.

Neben den wesentlichen Komponenten A) und B) können die Form-

- 40 massen zur Herstellung der Polyamidfolien weitere Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel C) enthalten. Deren Anteil beträgt in der Regel bis zu 30 Gew.-% vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C).

45

5

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente und Antiblockmittel.

5

Gleit- und Entformungsmittel, die man in der Regel bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zusetzen kann, sind, beispielsweise langkettige Fettsäuren oder deren Derivate wie Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Bevorzugt sind Calciumstearat, Zinkstearat und Ethylen-bis-stearylamid. Als Antiblockmittel seien SiO_2 , Na AlSiO_3 und CaCO_3 -Partikel genannt

15 Weiterhin können organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente wie Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau und Ruß als Farbstoffe zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminium-oxid, Siliziumdioxid, Nylon 22 sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Zugabe der Komponente B) sowie gegebenenfalls C) zur Schmelze der Komponente A).

Zweckmäßigerweise verwendet man hierzu Extruder, z.B. Einschnecken- oder Zweisechneckenextruder oder andere herkömmliche Plastifizierungsvorrichtungen wie Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen.

Bevorzugt ist die Herstellung eines Batches (Konzentrat) aus A) und B), wobei 1 bis 60, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% des Salzes B) in eine Polyamidmatrix eingearbeitet werden. Dieses Konzentrat wird üblicherweise anschließend bei der Folienextrusion als physikalische Mischung mit Polyamidgranulat verdünnt, so daß die eingangs beschriebenen Mengenverhältnisse des Salzes B) in der Polymermatrix erzielt werden. Die Zusatzstoffe C) können bei dieser Herstellmethode sowohl in den Batch eingearbeitet als auch bei der anschließenden Verdünnung des Konzentrates zur Polymerschmelze zudosiert werden.

Die Komponente B) kann ebenso vorteilhaft mit der Komponente A) gemischt werden, indem man Komponente B) als wäßrige Lösung oder Dispersion in die Schmelze des Polyamids A) einbringt. In diesem

Fall ist die Teilchengröße des Salzes B) nicht so wesentlich, da die Lösung vor der Einmischung üblicherweise hergestellt wird.

Die Konzentrationen derartiger wäßriger Lösungen bzw. Dispersionen liegen üblicherweise im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 25 bis 50 Gew.-%.

Die Lösungen oder Dispersionen kann man durch Einpumpen in die Schmelze der Thermoplasten A) unter Zusatz gegebenenfalls der Komponente C) zudosieren und anschließender Entgasung des verdampfenden Wassers mittels geeigneter Vorrichtungen, wie z.B. Zweischneckenextruder mit Entgasungsvorrichtungen.

Erfindungsgemäß werden die eingangs beschriebenen Polyamidfolien in der Weise hergestellt, daß man aus der Mischung der Komponenten A) bis C) mittels üblicher Breitschlitz- oder Blasfolienverfahren eine Folie herstellt und anschließend die Komponente B) durch wäßrige Extraktion zumindest teilweise aus der Folie entfernt (Porenbildung).

Bei der Verfestigung der Folien mittels Breitschlitzfolien-Verfahren wird üblicherweise die Schmelze der Komponenten A) bis C) auf eine Temperatur von 10 bis 130°C, vorzugsweise 20 bis 100°C, durch Extrusion auf entsprechend temperierte Metallwalzen abgekühlt.

Bei der Verfestigung mittels Blasfolien-Verfahren wird in der Regel der Schlauch extrudiert und durch einen Luftstrom, welcher gegebenenfalls gekühlt wird, und/oder durch Luftkühlung des Schlauch-Innenen oder durch ein Wasserbad, welches gegebenenfalls Komponente B) enthalten kann, abgekühlt.

Die Temperatur des Wasserbades bei der Verfestigung beträgt üblicherweise < 25, vorzugsweise < 15 und insbesondere bei 4 bis 10°C.

Für die Herstellung von mono- oder biaxial orientierten Folien werden die Primärfolien in üblicher Weise nach der Verfestigung um mindestens das 1,5 fache, vorzugsweise mindestens 2 fache in mindestens einer Richtung gereckt. Dies kann man beispielsweise durch Führung der Folien über Walzen mit unterschiedlicher Drehgeschwindigkeit erreichen. Bei biaxial orientierten Folien recken dabei gleichzeitig seitlich angebrachte Vorrichtungen die Folie in der Breite. Die Reckverhältnisse betragen vorzugsweise > 2,3 und insbesondere in Längs- und Querrichtung 2,5 bis -3,5.

Bei biaxial orientieren Schlauchfolien wird beispielsweise ein Druck von 1 bis 3 bar in den Folienschlauch gegeben, wobei der Druck sich nach den gewünschten Ausdehnungsmaßen der Folie richtet.

5

Bevorzugt wird der Folienschlauch bei der Herstellung biaxial orientierter Schlauchfolien zunächst durch ein Wasserbad mit einer Temperatur von 3 bis 15°C abgekühlt und somit verfestigt und anschließend durch ein zweites Wasserbad mit Temperaturen von 60 bis 90°C wieder erwärmt, wobei die Verweilzeiten jeweils 1 bis 10 sec betragen sowie anschließend wie vorstehend beschrieben gereckt.

Nach der Reckung der Folien können diese in heißer Luft (ca. 80 bis 160°C) oder Wasserdampf (160 bis 180°C) thermofixiert werden. Die Folien werden hierzu beispielsweise über temperierte Walzen geleitet oder durch eine entsprechend temperiertes Wasserbad oder geschlossenem Behälter mit temperiertem Luftstrom hindurchgeführt.

20

Bevorzugte mono- oder biaxial orientierte Folien weisen nach der Thermofixierung einen Rückschrumpfwert von 2 bis 20 %, vorzugsweise 3 bis 10 % auf. Der Rückschrumpfwert wird üblicherweise durch einminütiges Eintauchen der Folie in 100°C heißem Wasser bestimmt.

Die Folie kann anschließend weiter extrahiert werden, indem man diese durch ein Wasserbad bei Temperaturen von 30 bis 90°C für 1 bis 30 s durchleitet.

30

Abhängig von der Art der Verfestigung kann die Extraktion der Folien (Entfernung der Komponente B)) durch das zur Verfestigung und/oder zum Wiedererwärmen verwendete Wasserbad (bzw. einer wäßrigen Lösung des Salzes B)) oder durch ein zweites Wasserbad (oder wäßrige Lösungen der Komponente B)) durchgeführt werden. Bevorzugt wird durch eine Kaskade mehrerer Bäder extrahiert. Bevorzugt erfolgt diese Extraktion bei Temperaturen von 50 bis 99, insbesondere bei Temperaturen von 60 bis 80°C.

Die Verweilzeiten bei der kontinuierlichen Extraktion betragen üblicherweise von 3 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 25 sec.

Es ist darüber hinaus auch möglich, die Folie zunächst zu verfestigen sowie gegebenenfalls anschließend zu bedrucken und/oder zu raffen und die Extraktion erst vor Füllung der Folie, z.B. mit Rohbrät, durchzuführen. Für die diskontinuierliche Extraktion durch z.B. Einlegen der Folie in Wasser sind längere Verweil-

zeiten erforderlich, welche üblicherweise im Bereich von 1 min bis 2 h, vorzugsweise von 5 min bis 1 h liegen.

Bevorzugt sollten die mikroporösen Folien nach der Extraktion noch 0 bis 50, bevorzugt 0,1 bis 20 und insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf B) der eingesetzten Menge des Salzes B) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Folien zeichnen sich durch hohe Wasser- und Sauerstoffpermeationseigenschaften aus. Gleichzeitig zeigen insbesondere biaxial orientierte Schlauchfolien eine hohe Kalibergenauigkeit. Deshalb eignen sich die erfindungsgemäßen Folien als Verpackungsmaterial für Lebensmittel. Bei den Lebensmitteln sind als bevorzugte Verwendung Würsthüllen für geräucherte und luftgetrocknete Würste zu nennen.

Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

20

Komponente A1: PA6 mit einer Viskositätszahl (VZ) von 250 ml/g (0,5 %ig in 96 gew.-%iger H_2SO_4 bei 25°C gemäß ISO 307), Ultramid® B4 der BASF AG

25 Komponente A2: PA66 mit einer VZ von 195 ml/g, Ultramid® A4 der BASF AG

30 Komponente B1: NaCl, mittlere Teilchengröße: 18 μm (d_{50} -Wert) 1 % der Teilchen sind $\geq 43 \mu m$ (Löslichkeit bei 80°C betrug 31 g/100 ml Lösungsmittel Wasser)

Komponente B2: NaCl als 25 gew.-%ige wäßrige Lösung

35 Komponente B3: $CaCl_2$ als 35 %ige wäßrige Lösung (Löslichkeit: 67 g/100 ml Wasser bei 80°C)

Herstellung der Formmassen

40 Die Komponenten A1 bzw. A2 wurden auf einem Zweiwellenextruder, ZSK30 von Werner & Pfleiderer, bei 250°C (für PA6) bzw. 280°C (für PA66) mit den jeweiligen Mengen Salz bzw. Salzlösung (Mengenangabe bezogen auf Salz) konfektioniert. Im Fall der Salzlösungen wurde das Lösungswasser durch eine Vakuumentgasung 45 (300 mbar) entfernt.

Folienherstellung:

- 5 A) unorientierte Folie aus den angegebenen Mischungen wurde bei 250°C (PA6) bzw. 275°C (PA66) mit einem Weber 30 mm Blas-
folienextruder als unorientierte Blasfolie von 50 µm Stärke hergestellt (Luftkühlung). Die Folie wurde anschließend mit 20 sec Verweilzeit durch ein Wasserbad mit 80°C geführt und dann getrocknet.
- 10 B) aus den angegebenen Mischungen wurde bei 250°C mit einem Extruder der Firma Plamex GmbH ein Primärschlauch von 300 µm hergestellt, indem die Folie mit 10°C kaltem Wasser abgekühlt wurde. Dann wurde der Schlauch mit einem 70°C heißen Wasserbad bei 3 sec Verweilzeit erwärmt und dann mit Luftinnendruck
15 je 2,8 x längs und quer verstreckt. Anschließend wurde zuerst bei 150°C für 4 sec in Luft thermofixiert. In einem zweiten Verfahrensschritt wurde die bei 80°C in Wasser bei 25 sec Verweilzeit extrahiert. Dann wurde die Folie durch Abblasen mit heißer Luft getrocknet und aufgewickelt.

20

An den Folien wurde gemessen:

- O₂-Permeation an Folien nach 24 h Konditionierung bei 100 % Feuchte, 23°C [ml 100 µm/m² d bar] nach DIN 53 380
- 25 - H₂O-Permeation 85 bis 0 % [g 100 µm/m² d] nach DIN 53 122

Die Zusammensetzungen der Folien sind die Ergebnisse der Messungen und sind der Tabelle zu entnehmen.

30

35

40

45

Tabelle

Beispiel	1V	2	3	4	5	6	7	8	9	13	11V	12	13
Komp. A1 [Gew.-%]	100	99	97,5	85	99	97,5	95	99	97,5	95	100	99	95
Komp. A2 [Gew.-%]													
Komp. B1 [Gew.-%]		1	2,5	5									
Komp. B2 [Gew.-%]	0				1	2,5	5						
Komp. B3 [Gew.-%]								1	2,5	5	0	1	5
unorientierte Folie:													
O ₂ -Permeabilität 100 % Feuchte	51	102	1210	3950	134	1450	4550	115	1520	5340	38	140	1100
H ₂ O-Permeabilität	14	39	280	800	30	290	905	44	305	955	10	25	290
orientierte Folie:													
O ₂ -Permeabilität 100 % Feuchte	33	-	-	-	280	1600	5500	310	1720	5500	-	-	-
H ₂ O-Permeabilität	8	-	-	-	70	380	1090	75	400	1120	-	-	-

V = zum Vergleich

Patentansprüche

1. Mikroporöse Folien, erhältlich durch Mischen von
5 A) 55 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids
mit
10 B) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Salzes mit einer Wasserlöslichkeit von > 5 g/100 ml bei 80°C
sowie gegebenenfalls
15 C) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis
C) 100 % ergibt,
20 und Herstellung einer Folie mittels üblicher Breitschlitz-
oder Blasfolienverfahren und anschließender wäßriger Extraktion der Komponente B).
2. Mikroporöse Folie nach Anspruch 1, bei der als Komponente B)
25 Salze mit Anionen, ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Hydrogensulfate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Nitrate, Acetate oder Formiate und Kationen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems oder Ammonium eingesetzt werden.
30
3. Mikroporöse Folie nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) aus NaCl, NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Natriumacetat, KCl, KNO_3 , K_2SO_4 , K_2CO_3 , MgCl_2 , CaCl_2 oder deren
35 Mischungen aufgebaut ist.
4. Mikroporöse Folie nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente B) eine mittlere Teilchengröße (d_{50}) von 1 bis 100 μm aufweist.
40
5. Mikroporöse Folie nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B) ein Anteil von Teilchen von höchstens 1 % mit einer Teilchengröße ≥ 80 μm aufweist.
- 45 6. Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponente B) als wässrige Lösung mit einem Salzgehalt von

- 10 bis 90 % unter Verdampfen des Lösungswassers in eine Schmelze der Komponente A) einmischt und mittels üblicher Breitschlitz- oder Blasfolienverfahren eine Folie herstellt und anschließend die Komponente B) durch wäßrige Extraktion aus der Folie entfernt.
- 5
7. Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A) und B) sowie gegebenenfalls C) mischt und mittels üblicher Breitschlitz- oder Blasfolienverfahren eine Folie herstellt und anschließend die Komponente B) durch wäßrige Extraktion aus der Folie entfernt.
- 10
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Folie vor der Extraktion verfestigt.
- 15
9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie nach der Verfestigung um mindestens das 2,5fache in mindestens eine Richtung gereckt wird und anschließend Komponente B) extrahiert wird.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Folie nach der Reckung in heißer Luft oder Wasserdampf thermofixiert und anschließend Komponente B) extrahiert.
- 25
11. Verwendung der mikroporösen Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 sowie erhältlich gemäß den Verfahrensbedingungen der Ansprüche 6 bis 10 als Verpackungsmaterial für Lebensmittel.
- 30
12. Verwendung der mikroporösen Folien nach Anspruch 11 als Wursthülle für luftgetrocknete und/oder geräucherte Würste.
- 35
13. Mikroporöse Folien, erhältlich gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, enthaltend nach der Extraktion 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf B), der eingesetzten Menge B) gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr. Application No

PCT/EP 98/06573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J9/26 A22C13/00 C08J5/18 //C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 017 (C-262), 24 January 1985 & JP 59 166540 A (SHIYOUKOUSHIYA:KK), 19 September 1984 see abstract	1,2
A	& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 17 (C-262), 24 January 1985 & JP 59 166540 A (SHIYOUKOUSHIYA:KK), 19 September 1984 see abstract	2
A	DE 28 50 182 A (BECKER & CO NATURINWERK) 4 June 1980 see claims 1,2 see example 1	1,7,9-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 1999

Date of mailing of the international search report

05/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06573

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2850182 A	04-06-1980	AT 375814 B	10-09-1984
		AT 732079 A	15-02-1984
		AU 525327 B	28-10-1982
		AU 5291579 A	22-05-1980
		BE 880124 A	19-05-1980
		BR 7907432 A	08-07-1980
		CA 1141888 A	22-02-1983
		CH 646918 A	28-12-1984
		DK 487079 A,B,	19-05-1980
		FI 793489 A,B,	19-05-1980
		FR 2441558 A	13-06-1980
		GB 2035198 A,B	18-06-1980
		GR 68441 A	30-12-1981
		LU 81886 A	25-01-1980
		NL 7908391 A,B,	20-05-1980
		SE 446054 B	11-08-1986
		SE 7909546 A	19-05-1980
		US 4303711 A	01-12-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06573

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08J9/26 A22C13/00 C08J5/18 //C08L77/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C08J A22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 017 (C-262), 24. Januar 1985 & JP 59 166540 A (SHIYOUKOUSHIYA:KK), 19. September 1984 siehe Zusammenfassung	1,2
A	& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 17 (C-262), 24. Januar 1985 & JP 59 166540 A (SHIYOUKOUSHIYA:KK), 19. September 1984 siehe Zusammenfassung	2
A	DE 28 50 182 A (BECKER & CO NATURINWERK) 4. Juni 1980 siehe Ansprüche 1,2 siehe Beispiel 1	1,7,9-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06573

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2850182 A	04-06-1980	AT 375814 B	10-09-1984
		AT 732079 A	15-02-1984
		AU 525327 B	28-10-1982
		AU 5291579 A	22-05-1980
		BE 880124 A	19-05-1980
		BR 7907432 A	08-07-1980
		CA 1141888 A	22-02-1983
		CH 646918 A	28-12-1984
		DK 487079 A,B,	19-05-1980
		FI 793489 A,B,	19-05-1980
		FR 2441558 A	13-06-1980
		GB 2035198 A,B	18-06-1980
		GR 68441 A	30-12-1981
		LU 81886 A	25-01-1980
		NL 7908391 A,B,	20-05-1980
		SE 446054 B	11-08-1986
		SE 7909546 A	19-05-1980
		US 4303711 A	01-12-1981